

• 化学成分 •

沉香的化学成分研究 (I)

刘军民, 高幼衡*, 徐鸿华, 陈宏杨**

(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

摘要:目的 研究沉香中 2-(2-苯乙基)色酮类成分。方法 沉香乙醇提取物的乙醚部位, 用硅胶柱色谱, 以石油醚、醋酸乙酯不同比例梯度洗脱, 分得 2 个成分, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从沉香乙醇提取物中分得 2 个色酮类成分, 分别鉴定为 6, 8-二羟基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮 (6, 8-dihydroxy-2-[2-(3'-methoxy-4'-hydroxyl phenylethyl)] chromone, I) 和 6-甲氧基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮 (6-methoxy-2-[2-(3'-methoxy-4'-hydroxyl phenylethyl)]-chromone, II)。结论 化合物 I 为新化合物, 化合物 II 为已知化合物。

关键词:沉香; 色酮类; 6, 8-二羟基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2006)03-0325-03

Chemical constituents of *Aquilaria sinensis* (I)

LIU Jun-min, GAO You-heng, XU Hong-hua, CHEN Hong-yang

(Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Aquilaria sinensis*. **Methods** Column chromatographic technique was employed for the isolation and purification of its constituents by solvent, the ether fraction of ethanol extract of *A. sinensis* was conducted gradient elution by petroleum ether and ethyl acetate in different proportions. Their structures were identified by physicochemical constant and spectral analysis (IR, UV, EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and HMBC). **Results** The compounds were identified from their ethanol extracts as: 6, 8-dihydroxy-2-[2-(3'-methoxy-4'-hydroxyl phenylethyl)] chromone (I) and 6-methoxy-2-[2-(3'-methoxy-4'-hydroxyl phenylethyl)] chromone (II). **Conclusion** Compound I is a novel compound and II is a known one.

Key words: *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg; chromone; 6, 8-dihydroxy-2-[2-(3'-methoxy-4'-hydroxyl phenylethyl)] chromone

沉香为瑞香料植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含树脂的木材, 称为国产沉香、土沉香、沉水香, 味辛, 苦, 性微温, 具行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效, 用治胸腹胀闷疼痛、胃寒呕吐呃逆、肾虚气逆喘急^[1]。国产沉香主要含挥发油和 2-(2-苯乙基)色酮类两大类成分, 其中挥发油为其有效成分, 2-(2-苯乙基)色酮类为其活性成分^[2,3]。为了进一步研究其活性成分, 对沉香中 2-(2-苯乙基)色酮类成分进行了提取分离与结构鉴定, 从沉香乙醇提取物中分得 2 个色酮类成分, 分别为 6, 8-二羟基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮 (I)、6-甲氧基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮 (II), 其中化合

物 I 为新化合物, 化合物 II 为已知化合物。

1 仪器、试剂与样品

DRX-400 型超导核磁共振谱仪 (德国-瑞士 Bruker 公司)、QP-5050A 气质联用仪、RFX-65A 傅立叶变换红外光谱仪; 柱色谱硅胶 (100~200 目)。市售海南产沉香药材三级品, 经本室徐鸿华教授鉴定为瑞香料植物白木香 *A. sinensis* (Lour.) Gilg 含树脂的木材, 标本存放于本室标本柜。石油醚 (60~90 °C)、醋酸乙酯、甲醇、丙酮等均为 AR。

2 提取与分离

沉香药材 5.5 kg, 加 95% 乙醇回流提取 3 次,

收稿日期: 2005-05-14

作者简介: 刘军民 (1973—), 女, 副研究员, 主要从事中药资源的开发与利用。 E-mail: liujunmin812@163.com

* 通讯作者 高幼衡 Tel: (020) 36585543 E-mail: gaoyouheng@yahoo.com.cn

** 本校 01 级本科生

合并提取液,减压回收乙醇,得灰黑色黏状浸膏 510 g。分别用石油醚、乙醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收萃取液。乙醚部位 90 g,硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,合并斑点相同部分,析出物经溶剂反复重结晶,得无色针晶 25 mg(化合物 I),黄色棱柱形结晶 20 mg(化合物 II)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色结晶(MeOH); mp 175~178 °C。FAB-MS 出现准分子离子峰 m/z 329 $[M^+ - 1]$; 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) 数据, 推定其分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (lg ϵ): 224(4.18)、268(3.22)、328 nm(3.43) 显示色原酮的特征吸收^[4], 红外光谱示有羟基(3 450 cm^{-1})和色原酮类化合物的不饱和羰基(1 629 cm^{-1}), 化合物氢谱见表 1, 提示有 1 个甲氧基 δ_{H} : 3.74(3H, s), 一组 ABX 偶合系统 δ_{H} : 6.64(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz), 6.75(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.78(1H, d, $J=8.0$ Hz), 一组 AB 偶合系统 δ_{H} : 7.33(1H, d, $J=2.8$ Hz), 7.35(1H, d, $J=2.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ 谱(表 2) 示有一个甲氧基(δ_{C} 56.2), 两个亚甲基, 一个羰基(δ_{C} 177.5), 3 取代的双键碳(δ_{C} 109.5(d)和 δ_{C} 169.6(s))。以上数据揭示该化合物为具有一个甲氧基和三个羟基的 2-(2-苯乙基)色酮。EI-MS 质谱中特征碎片离子峰 m/z 137 说明 2-(2-苯乙基)侧链的苯环上具有一个羟基和一个甲氧基, 另外两个羟基则连接在色原酮上。通过 HMBC 谱分析, 确定了 3 个羟基分别在 C-6, C-8 和 C-4' 上, 而甲氧基位于 C-3' 位, 见图 2。综上所述, 化合物结构鉴定为 6,8-二羟基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮, 见图 1。

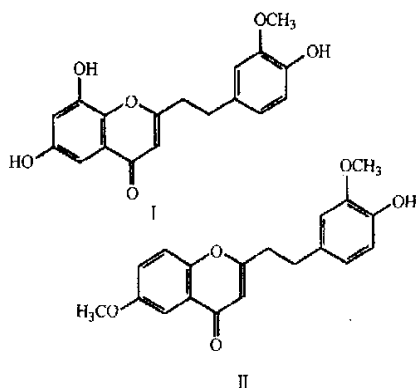


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

Fig. 1 Structures of compounds I and II

化合物 II: 黄色棱柱形结晶(EtOAc); mp 176~177 °C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (lg ϵ): 222(4.18), 269

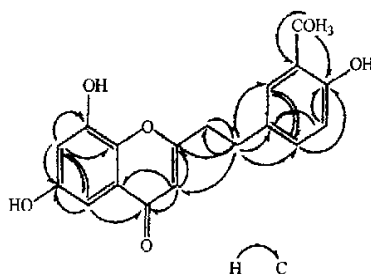


图 2 化合物 I 的 HMBC 相关

Fig. 2 Key correlations observed from HMBC of compound I

(3.22), 320(3.43)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 278, 2 994, 2 898, 1 639, 1 464, 1 452, 1 363。EI-MS 谱 m/z : 326 $[M^+]$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) 数据, 推定其分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 紫外光谱(221、268、319 nm)为色原酮特征吸收。红外光谱示有羟基(3 278 cm^{-1})和色酮类羰基(1 639 cm^{-1}), 这说明该化合物为色原酮衍生物。其碳谱和氢谱数据与文献报道^[4] 基本一致, 鉴定为 6-甲氧基-2-[2-(3'-甲氧基-4'-羟基苯乙基)]色原酮, 见图 1。

表 1 化合物 I 和 II 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ Data of compounds I and II
[in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]

氢位	I	II
3-H	6.12(1H, s)	6.07(1H, s)
5-H	7.35(1H, d, $J=3.2$ Hz)	7.44(1H, d, $J=3.2$ Hz)
6-H		
7-H	7.32(1H, d, $J=3.2$ Hz)	7.30 dd(3.2, 8.8)
8-H		7.55 d(8.8)
2'-H	6.75(1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.86 d(1H, d, $J=1.2$ Hz)
5'-H	6.78(1H, d, $J=8.0$ Hz)	6.70 d(1H, d, $J=8.0$ Hz)
6'-H	6.64(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz)	6.67 dd(1H, dd, $J=8.0, 1.2$ Hz)
7'-H	2.96(2H, m)	2.99(2H, m)
8'-H	2.95(2H, m)	2.95(2H, m)
OCH ₃	3.74(3H, s)	3.75(3H, s)
OCH ₃		3.88(3H, s)

表 2 化合物 I 和 II 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$

Table 2 $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compounds I and II
[in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]

碳位	I	II	碳位	I	II
2	169.6	169.4	1'	133.7	132.3
3	109.8	109.9	2'	115.7	115.7
4	177.5	177.5	3'	146.6	145.9
5	108.3	120.3	4'	147.3	148.2
6	155.3	157.7	5'	112.5	112.8
7	123.2	123.5	6'	119.9	121.6
8	146.6	105.8	7'	32.59	33.2
9	152.0	152.0	8'	36.3	36.7
10	126.2	125.2	OCH ₃	56.2	56.1
			OCH ₃		56.1

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1, 2000.
- [2] Yang J S, Wang Y L, Su Y L. Studies on the chemical constituents of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. V. Isolation and characterization of 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1989, 24(9): 678-683.
- [3] Yang J S, Wang Y L, Su Y L. Studies on the chemical constituents of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. V. Isolation and characterization of three 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(3): 186-190.
- [4] Konishi T, Konoshima T, Shimada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl) chromones from agarwood [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(3): 419-422.

A novel triterpenoid saponin from bulbs of *Bolbostemma paniculatum*MA Ting-jun^{1,2}, LI Jun¹, TU Peng-fei¹, LU Fei-jie³

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Health Science Center, Peking University, Beijing 100083, China;

2. Department of Food Science, Beijing Agricultural College, Beijing 102206, China;

3. Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Objective To study the triterpenoid saponin from bulbs of *Bolbostemma paniculatum*.

Methods The compound was isolated by repeated silica gel chromatographies and its structure was elucidated on the basis of physico chemical property and spectral analysis. **Results** A novel triterpenoid saponin was isolated and determined as olean 12-en-28-oic acid, 3-{[2-O-[6-O-[(3R)-4-carboxy-3-hydroxy-3-methyl-1-oxobutyl]-β-D-glucopyranosyl]-β-D-glucopyranosyl] oxy}-2, 16, 23-trihydroxy-28-[2-O-α-L-rhamnose (1→2)-α-L-arabinopyranosyl] ester (I). **Conclusion** Compound I is a novel compound named as dexylosyltubeimoside II.

Key words: *Bolbostemma paniculatum* (Maxim.) Franquet; triterpenoid saponin; dexylosyltubeimoside II

土贝母中一个新的三萜皂苷

马挺军^{1,2}, 李军¹, 屠鹏飞^{1*}, 吕飞杰³

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 北京农学院 食品科学系, 北京 102206; 3. 中国农业科学院, 北京 100081)

摘要:目的 对土贝母 *Bolbostemma paniculatum* 的三萜皂苷成分进行分离和结构鉴定。方法 采用反复柱色谱方法进行分离, 通过理化性质和波谱分析鉴定结构。结果 从土贝母中分离并鉴定了1个新的三萜皂苷脱木糖土贝母苷丙(dexylosyltubeimoside II)。结论 化合物I为新化合物。

关键词: 土贝母; 三萜皂苷; dexylosyltubeimoside II

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)03-0327-03

The bulbs of *Bolbostemma paniculatum* (Maxim.) Franquet is a Chinese folk medicine named as "Tu Bei Mu". Tubeimosides I, II, and III, isolated from the folk medicine, showed significant antitumor, anti-inflammatory, and antitumor-promoting effects^[1-3]. Recent studies have reported the isolation and structural elucidation of nine new triterpenoid saponin from *B. paniculatum*, which has antiviral activity^[4]. The isolation of a novel cyclic bisdesmoside, dexylosyltubeimoside II,

from the ethanol extracts of the bulbs of *B. paniculatum* has been reported here.

1 Apparatus and materials

The optical rotations were measured on a Perkin-Elmer 241 polarimeter. Melting points of the compound was determined with an XT-4A apparatus. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 16 PC FT-IR spectrometer. NMR spectra were measured with a Bruker DRX-500 spectrophotometer. A YG-20 250 mass spectrometer

收稿日期: 2005-05-26

作者简介: 马挺军(1973-), 男, 博士。 E-mail: mtingjun@163.com

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750